

AG  
(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

AG

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003205963 A**

(43) Date of publication of application: **22.07.03**

(51) Int. Cl.

**B65D 53/00**  
**C08G 18/28**  
**C08J 9/32**  
**C09K 3/10**  
**/(C08G 18/28 , C08G101:00 )**  
**C08L 75:04**

(21) Application number: **2002183215**

(22) Date of filing: **24.08.02**

(30) Priority: **06.11.01 JP 2001341206**

(71) Applicant: **TOYO SEIKAN KAISHA**  
**LTDJAPAN CROWN CORK CO**  
**LTD FUKUOKA PACKING KK**

(72) Inventor: **MORIGA TOSHINORI**  
**AOYAMA NAOKI**  
**TSUCHIYA HIROYUKI**  
**KOMAKI TAKASHI**

(54) **SEALANT FOR CAP**

sealant.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealant for a cap which is excellent not only in safety and environmental property, but also in performance as the

SOLUTION: This sealant for cap is formed of polyurethane elastomer foam of the hardness of 15-65 (JIS A hardness), and the expansion ratio of 1.1-10.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-205963

(P2003-205963A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\* (参考)

B 6 5 D 53/00

B 6 5 D 53/00

Z 3 E 0 8 4

C 0 8 G 18/28

C 0 8 G 18/28

4 F 0 7 4

C 0 8 J 9/32

C F F

C 0 8 J 9/32

C F F

4 H 0 1 7

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

D 4 J 0 3 4

// (C 0 8 G 18/28

C 0 8 G 101:00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-183215(P2002-183215)

(22) 出願日 平成14年6月24日 (2002.6.24)

(31) 優先権主張番号 特願2001-341206(P2001-341206)

(32) 優先日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003768

東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(71) 出願人 000228442

日本クラウンコルク株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(71) 出願人 000239080

福岡パッキング株式会社

埼玉県北埼玉郡騎西町大字正能2-1

(74) 代理人 100075177

弁理士 小野 尚純 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャップ用密封材

(57) 【要約】

【課題】 安全性及び環境性に優れると共に、密封材としての性能にも優れた蓋用密封材を提供することである。

【解決手段】 15乃至65の硬度 (J I S A 硬度) を有していると共に、発泡倍率が1.1乃至10であるポリウレタンエラストマー発泡体から成ることを特徴とするキャップ用密封材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 15 乃至 65 の硬度（J I S A 硬度）を有していると共に、発泡倍率が 1.1 乃至 10 倍であるポリウレタンエラストマー発泡体から成ることを特徴とするキャップ用密封材。

【請求項 2】 前記発泡体が、ポリウレタンエラストマーに熱膨張性中空粒子を含有させたことによる請求項 1 記載のキャップ用密封材。

【請求項 3】 前記ポリウレタンエラストマーが、液体状態のポリイソシアネート成分及び液体状態のポリオール成分の少なくとも一方に熱膨張性中空粒子が配合されている密封材用コンパウンドから成る請求項 1 記載のキャップ用密封材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、キャップ用密封材に関し、より詳細には、安全性及び環境性に優れていると共に、密封性及び耐久性等の機能が確保されたキャップ用密封材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】キャップには、その密封性を確保するために、少なくとも容器口部が当接する部分にガスケット等の密封材が形成されており、従来のキャップにおいては、適度な弾性を有すると共に加工性に優れていることから、塩化ビニルのプラスチックから成る密封材が広く使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、塩化ビニルは、昨今問題になっているダイオキシンの原因となる物質であり、またその加工にはジオクチルフタレート等の人体に有害な可塑剤を多量に利用する場合があり、特に食品用途に使用されるキャップにおいては、その使用を回避することが望まれている。

【0004】塩化ビニル以外にも、適度な弾性を有し、優れた機械的強度、耐磨耗性等を有するポリウレタンエラストマーを容器蓋の密封材に使用することが知られている。一般に密封材が、密封性、開栓性、耐久性を有するために要求される物性としては、硬度が 10～70（J I S A 硬度）、引張強さが 1～40 MPa、圧縮永久歪みが 0.1～60% の範囲にあることが必要である。しかしながら、硬度と圧縮永久歪みは相関関係があり、両者の物性を上記の最適範囲に設定することは困難であり、密封性、開栓性、耐久性のすべてを満足する密封材は得られていなかった。従って本発明の目的は、安全性及び環境性に優れると共に、密封材としての性能にも優れた蓋用密封材を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、15 乃至 65 の硬度（J I S A 硬度）を有していると共に、発泡倍率が 1.1 乃至 10 倍であるポリウレタンエラストマー発泡体から成ることを特徴とするキャップ用密封材が提供される。本発明のキャップ用密封材においては、（1）発泡体が、ポリウレタンエラストマーに熱膨張性中空粒子を含有させたことによるものであること、（2）ポリウレタンエラストマーが、液体状態のポリイソシアネート成分及び液体状態のポリオール成分の少なくとも一方に熱膨張性中空粒子が配合されている密封材用コンパウンドから成っていること、が好ましい。

【0006】

【発明の実施形態】一般に、キャップ用密封材として、密封性能を確保するのに必要な密封材の柔軟性は、J I S A 硬度で表すと 10 乃至 70 の範囲にあることが必要であるが、前述した通り、ポリウレタンエラストマーにおいて、硬度をこの範囲になるように調整すると、圧縮永久歪が大きくなり、容器内の減圧や積圧により密封材がクリープ変形を起こし、耐久性が低下するという問題がある。本発明においては、このような従来の問題を解決するために、硬度が 15 乃至 65（J I S A 硬度）であると共に、発泡倍率が 1.1 乃至 10 倍のポリウレタンエラストマー発泡体を密封材に用いることにより、上記問題を解決することが可能となったのである。尚、上記発泡倍率は発泡前の比重を発泡後の比重で除した値、すなわち（発泡前比重）／（発泡後比重）で定義される。

## 【0006】

【0007】すなわち、ポリウレタンエラストマーは人体に対する生体適合性に優れた高分子素材であり、上述したような問題となる物質を含有することなく、優れた安全性及び環境性を有することが可能となる。また本発明においては、従来の密封材のようにポリウレタンエラストマー自体の硬度を調整することによって、密封材として必要な弾性を得るのではなく、使用するポリウレタンエラストマーを発泡させて、その発泡の程度によって、必要な弾性（柔軟性）を確保しているので、ポリウレタンエラストマーの硬度を低下させることによる圧縮永久歪みの増大が防止でき、優れた密封性能が発現できると共に、密封性能の持続性、すなわち耐久性にも優れたものとなるのである。

【0008】本発明の密封材において使用するポリウレタンエラストマー発泡体は、ポリウレタンエラストマーを発泡させた後の発泡倍率が 1.1 乃至 10 倍、特に 1.2 乃至 5 倍の範囲にあることが重要である。発泡倍率が上記範囲よりも小さい場合には、密封材としての柔軟性が不十分であり、密封性能に欠けるようになる。一方上記範囲よりも発泡倍率が大きい場合には、柔軟性は十分であるとしても、発泡部分が多いためにエラストマーとしての弾性が損なわれ、やはり密封性能に欠けるようになる。本発明に用いるポリウレタンエラストマー発泡体は、発泡前には 1.1 乃至 2 の比重を有し、発泡により比重が 0.2 乃至 1.1 に減少するものであることが望ましい。

【0009】本発明においては、密封材を形成するポリウレタンエラストマー発泡体を、ポリウレタンエラストマーに発泡剤として熱膨張性中空粒子を含有させたことによって調製することが特に好ましい。熱膨張性中空粒子とは、メチルメタクリレート等の樹脂から成る中空粒子内に、加熱によって膨張するガスを内包させたものであり、このような発泡剤を用いることによって、ポリウレタンエラストマーをキャップ内面に施した後に発泡させることも可能であり、キャップ内面への密封材の形成が容易になる。

【0010】しかも熱膨張性中空粒子による発泡は、ポリウレタンエラストマーを、化学的反應によって発生させたガス等によって発泡させるものでないため、ポリウレタンエラストマーを調製する反応に無関係で、反応を阻害する恐れがない。またこの熱膨張性中空粒子による発泡は、粒子内のガスが粒子内から容易に漏洩しないため、発泡体の弾性を長期にわたって発現することが可能になり、本発明の密封材は耐久性にも優れている。更に中空粒子である外包部分は、人体に無害な物質から成ると共に、溶出のおそれもないため、安全性及び衛生性に優れている。

【0011】本発明のキャップ用密封材に用いるポリウレタンエラストマーとしては、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを反応させて得られる二液型のポリウレタンエラストマーを好適に用いることができ、以下のものを例示することができる。イソシアネートとしては、脂肪族系イソシアネート、脂環式系イソシアネートとしては、水素添加した芳香族系イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、リジンジイソシアネート、等が挙げられ、芳香族系ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルエタンジイソシアネート等を挙げることができる。これらの中でも、HDI及び／又はIPDIを好適に使用することができる。

【0012】本発明において最も好適に使用できるポリイソシアネート成分としては、(A)脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートを変性したイソシアネート基含有量が5～38質量%であり、平均官能基数が2～3であるポリイソシアネート成分、であり、このポリイソシアネート(A)は、脂肪族系イソシアネート及び／又は脂環式系イソシアネートの、二量化反応、三量化反応、高重合反応、前記(各)イソシアネートと多官能活性水素基含有化合物とによるウレタン化反応、ウレア化反応、アミド化反応、更に、アロファネート化反応、ビウレット化反応による変性により得ることが好ましい。

【0013】ポリイソシアネート成分(A)のイソシアネート基含有量は5～38質量%であり、好ましくは8～25質量%である。イソシアネート基含有量が5質量

%未満のものは、粘度が大きすぎて取り扱いにくく、38質量%を超えるものでは、遊離の原料イソシアネートの濃度を1質量%以下に抑えることが実質上困難である。ここでいうイソシアネート基含有量は、ポリオール成分(B)と反応するときの含有量であり、常温ではイソシアネート基として活性を示さないが、高温でイソシアネート基を再生する、例えば、水酸基でブロックしたイソシアネート基やイソシアネート基2個が環状に重合したウレトジオン基、カルボジミド基に1個のイソシアネート基が付加したウレトニイミン結合などからのイソシアネート基も含む概念である。但し、水酸基でブロックしたいわゆるブロックイソシアネートは、ブロック剤の飛散という問題があり、本発明においては好ましくない。ポリイソシアネート成分(A)の平均官能基数は、ポリウレタンエラストマーの溶出物量と圧縮永久歪の点から2～3である。

【0014】本発明に使用できるポリオール成分は、具体的には、高分子ポリオール、低分子ポリオール又はこれらの混合物であり、物性を選択しやすい点から、高分子ポリオールと低分子ポリオールとの混合物が好ましい。高分子ポリオール、低分子ポリオールはそれぞれ、1種又は2種以上の混合物であってもよい。

【0015】高分子ポリオールとしては、数平均分子量が500以上、好ましくは500～10000のポリオールである。これらの具体例としては、旭硝子(株)製のプレミノール、エクセノール、ライオン社製のアクレイムなどの、ポリプロピレングリコール(PPG)系ポリエーテルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)、アジベート系ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネート系ポリオールなどが挙げられる。この中で好ましい高分子ポリオールは、ポリウレタンエラストマーの溶出物の点から、PTMGとアジベート系ポリエステルポリオールである。耐加水分解性からは、PTMGとPPGが更に好ましい。PTMGの数平均分子量は500～2000であることが好ましい。数平均分子量が2000を超えると、PTMGの結晶性が強くなり取り扱い難くなる。

【0016】低分子ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ジメチロールヘプタン、ダイマー酸ジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール

A、及びこれらの化合物にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを付加して得られる数平均分子量 500 未満の化合物が挙げられる。低分子ポリオールの使用量には特に制限はなく、目的とするポリウレタンエラストマーに付与すべき硬度等に応じて適宜選択されるが、高分子ポリオール 1 モル当たり、5 モル以下、特に 0.1~3 モルの範囲で使用するのが好ましい。

【0017】本発明において最も好適に用いられるポリオール成分 (B) は、水酸基価は 20~350 (mg KOH/g) であり、好ましくは 100~350 (mg KOH/g) である。水酸基価が 20 (mg KOH/g) 未満のものは、得られるポリウレタンエラストマーが柔らかすぎて圧縮永久歪が大きくなりすぎ、350 (mg KOH/g) を超えるものでは硬すぎて、密封材としては不適当である。ポリオール成分 (B) の平均官能基数は、ポリウレタンエラストマーには適当量の架橋構造が導入されることが好ましいので、ポリイソシアネート成分 (A) の平均官能基数に対応して 2~3 である。

【0018】また、ポリイソシアネート成分 (A) とポリオール成分 (B) とを反応させてポリウレタンエラストマーを合成するに際し、ポリイソシアネート成分 (A) は、ポリオール成分 (B) 及びその他の成分が有している活性水素原子の全量に対し、該活性水素原子 1 モル当たりのイソシアネート基のモル数が 0.9~1.5 モルとなる割合で使用するのが好ましく、1.00~1.10 モル程度となる割合で使用する方が更に好ましい。本発明におけるポリウレタンエラストマーの合成方法としては、公知のウレタン化反応技術のいずれも使用でき、プレポリマー法、ワンショット法のいずれであってもよい。また、本発明の密封材に用いるポリウレタンエラストマーは、該ポリウレタンエラストマー 1 g 当たり 10 ml の水で 120℃ で 30 分間レトルト処理を行ったときの抽出液の過マンガン酸カリウムの消費量が 30 ppm 以下のものであることが好ましい。

【0019】本発明においては、ポリウレタンエラストマーを発泡させるために、従来公知のトリクロロフロロメタン等の発泡剤を用いた発泡方法を採用することも可能であるが、前述した通り、熱膨張性中空粒子を用いることが特に好ましい。熱膨張性中空粒子としては、粒子を構成する外包部分が、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等から成り、外包粒子内にイソペンタン液、化学発泡剤等を内包物とするものであることが好ましい。熱膨張性中空粒子は、一般に発泡前の粒径が 10 乃至 40  $\mu\text{m}$  であり、これを 100 乃至 300℃ の温度で加熱することにより、粒径 20 乃至 90  $\mu\text{m}$  に膨張し、比重が 0.001 乃至 0.5 倍に減少するものであることが好ましい。熱膨張性中空粒子としては、エクスパンセル社製エクスパンセル、松本油脂製薬社製マツモトマイクロスフィア、永和化成工業社製セルパウダー等を好適に用いることができる。熱膨張

性中空粒子は、ポリウレタンエラストマーに 0.1 乃至 9 重量%、特に 0.2 乃至 5 重量%の量で配合されていることが望ましい。

【0020】(密封材の成形)本発明の密封材は、液体状態のポリイソシアネート成分 (A) 及び液体状態のポリオール成分 (B) の少なくとも一方に発泡剤、特に熱膨張性中空粒子を配合したコンパウンドを用いることが好ましく、このコンパウンドを蓋溝内にライニングし、150~300℃ で 20~200 秒間反応させて、ポリウレタンエラストマーを一体化成形させる。加熱温度が 150℃ 未満ではポリウレタンエラストマーの形成が不十分であり、300℃ を超えるとウレタン結合が分解するおそれがある。また、加熱時間が 20 秒間未満ではエラストマー形成が不十分であり、200 秒間を超えると生産性が悪く、更に、現行の塩化ビニルプラスチック用のラインが使用できない。

【0021】また、予め合成したポリウレタンエラストマーを使用する場合には、ポリウレタンエラストマーを溶融した後熱膨張性中空粒子を配合して、キャップシェル内に押出し、又は射出成形して一体化させる。或いはポリウレタンエラストマー粉末に熱膨張性中空粒子を配合して成形した後、溶融して一体化させることもできる。溶融温度は 150~300℃ が好ましい。

【0022】本発明の密封材には、ポリウレタン樹脂に通常併用される触媒、充填剤、着色剤、酸化防止剤の他に、滑剤、難燃性向上剤、紫外線吸収剤、光安定剤、電気絶縁性向上剤、防カビ剤、シリコン系界面活性剤、有機酸の金属塩、有機酸から誘導したワックス類、金属酸化物、金属水酸化物、内部離型剤、補強剤等の添加剤を必要に応じて用いることができる。

【0023】本発明の密封材は、JIS A 硬度が 15 乃至 65、特に 20 乃至 60 の範囲にあり、引張り強さが 0.1 乃至 30 MPa、圧縮永久歪みが 1 乃至 60% の範囲にあることが好ましく、これにより密封性、開栓性、耐久性に優れた密封材を提供することが可能となる。すなわち、密封材として JIS A 硬度が 15 より低い場合は、密封材が容器口部に食い込み過ぎて開栓が困難となりやすい。JIS A 硬度が 65 より高い場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となりやすい。

【0024】引張り強さが 0.1 MPa より低い場合は、密封材の力学強度が不足して蓋の開け閉めや容器の積圧により、密封材がちぎれて密封性能を損なう。引張り強さが 30 MPa より高い場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となる。圧縮永久歪みが 1% より小さい場合は、密封材の容器口部への食い込みが不十分となり、シール面積が小さくなって密封不良となる。圧縮永久歪みが 60% より大きい場合は、容器内の減圧や容器の積圧により密封材がクリープ変形を起こし、最終的に密封材

は容器口部に沿ってちぎれてしまい、耐久性に劣るものになる。

#### 【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げ具体的に説明する。本実施例で用いる「部」、「%」及び「比率」は、特に表示のない限りは重量を基準とする。

#### 【0026】【製造例1：ポリイソシアネート成分A】

HD I（ヘキサメチレンジイソシアネート）78.9部と、1,3-BG（ブチレンジグリコール）21.1部を反応容器に仕込み、70℃で5時間反応させて、平均官能基数=2、イソシアネート含有量19.7%の粘稠液体を得た。これをポリイソシアネート成分Aとした。イソシアネート基含有量は、JIS-K7301の方法に準拠して測定した。

#### 【0027】【製造例2：ポリイソシアネート成分B】

HD I 70.7部と、1,3-BG 7.6部と、ネオペンチルグリコール6.6gと水素添加ビスフェノールA 15.2gを反応容器に仕込み、70℃で5時間反応させて、平均官能基数=2、イソシアネート基含有量17.6%の粘稠液体を得た。これをポリイソシアネート成分Bとした。

#### 【0028】【製造例3：ポリオール成分A】

保土谷化学工業製ポリテトラメチレンジグリコールPTG-1000SN（水酸基価112、平均官能基数=2）41部、クラレ製アジペート系ポリエステルグリコールP-1010（水酸基価112、平均官能基数=2）13部、クラレ製アジペート系ポリエステルトリオール（水酸基価336、平均官能基数=3）8部を予備混合し、液体状態のポリオール成分Aを調整した。ポリオールの水酸基価は、JIS-K1601の方法に準拠して測定した。

#### 【0029】【製造例4：ポリオール成分B】

保土谷化学工業製ポリテトラメチレンジグリコールPTG-1000SN（水酸基価112、平均官能基数=2）63部、旭電化製N,N,N',N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンEDP-3001.5部を予備混合し、液体状態のポリオール成分Bを調整した。

#### 【0030】【製造例5：ポリエステル・イソシアネート塗料】

東洋紡績社製ポリエステル樹脂バイロン200（Tg=67℃、Mn=17,000、水酸基価=6mg KOH/g）90部、メチルエチルケトンオキシムでブロック化したヘキサメチレンジイソシアネート・トリマー10部、混合溶剤400部から、固形分20%、#4フォードカップ粘度（25℃）40秒のポリエステル・ブロックイソシアネート塗料を調整した。また、上記塗料に酸化チタンを分散して、固形分33%、樹脂分19.8%、酸化チタン含量13.2%、#4フォードカップ粘度（25℃）70秒のポリエステル・ブロックイソシアネート・ホワイト塗料を作製した。

#### 【0031】【製造例6：ポリエステル・フェノール塗

料】テレフタル酸/プロピレンジグリコール/エチレンジグリコール/シクロヘキサジメタノール=66/17/7/10、Tg=73℃、Mn=7000、水酸基価=20mg KOH/gのポリエステル樹脂85部、m-クレゾール、ホルムアルデヒド、ブタノールを原料として誘導したブチルアルキル化フェノール樹脂（ベンゼン環一核当たりのメチロール基乃至エーテル化メチロール基数=1.8、Mn=900）15部、ドデシルベンゼンスルホン酸触媒0.3部、混合溶剤300.9部から、固形分25%、#4フォードカップ粘度（25℃）55秒のポリエステル・フェノール塗料を調整した。

#### 【0032】【評価試験】

##### 横圧試験

キャッピングした瓶を倒立にし、蓋部に横から荷重を加え漏洩した時点での荷重を測定して横圧荷重とした。荷重測定にはテンシロンを用い、荷重付加速度1mm/分で試験した。

○：40kgf以上、△：20～40kgf、×：20kgf未満

##### 【0033】落下試験

キャッピングした瓶を高さ30cmから倒立状態で傾斜30°の斜面に落下させ、落下試験を実施した。漏洩率で評価し、減圧度30mmHg以下を漏洩としてカウントした。

○：0%、△：30%以下、×：30%を越える

##### 【0034】開栓試験

キャッピングした瓶を室温で2週間保存し、開栓トルクを測定して開栓性を評価した。

○：35以下、△：35～50、×：50kgf・cm以上

##### 【0035】【実施例1】製造例3のポリオール成分A

62部に、タルク25部、酸化チタン2部、オレイン酸アミド2部、エルカ酸アミド2部、シリコンオイル2部、イルガノックス10100.3部、共同薬品製ジ（n-オクチル）錫マレートポリマーKS-1010A-1300ppm/ポリオール、エクスパンセル社製熱膨張性中空粒子エクスパンセル091DU0.5部を混合し、ポリオールコンパウンドを作製した。板厚0.155mmのブリキ板（錫メッキ量：2.8g/m<sup>2</sup>）を準備し、内面側に製造例5のポリエステル・ブロックイソシアネート・ホワイト塗料を80mg/dm<sup>2</sup>の塗膜量で塗装して、190℃×8分の条件で焼き付けた。次いで、外面側をサイズ塗料、ホワイト塗料、ツヤニスの順で塗装し、最後に内面トップコートとして製造例5のポリエステル・ブロックイソシアネート塗料を30mg/dm<sup>2</sup>の塗膜量で塗装し、180℃×8分の条件で焼き付けて、塗装板を作製した。塗装板の内面側MEK抽出率は、30%であった。この塗装板から、53mm径のツイスト・オフ・キャップ（ホワイトキャップ）シェルをプレス成形した。上記ポリオールコンパウ

ンドに製造例1のポリイソシアネート成分A 38部を手早く混合、脱泡し、ライニング装置にて、キャップ・シェルの内面外周溝部にライニングして、215℃×50秒で焼き付けてツイスト・オフ・キャップ及びキャップ用密封材を作製した。キャップ用密封材の塗布量は0.75gであり、発泡倍率は1.54、発泡比重は0.78、JIS-A硬度は41であった。内容積155cm<sup>3</sup>のガラス瓶に90℃の熱水140gを充填し、上記ツイスト・オフ・キャップでプルアップ値8mmの条件で閉栓して、125℃×30分の条件でレトルト処理を施した。GC-MS（ガス・マス）法を用い、検出限界1ppbにおいて、上記レトルト抽出水中のビスフェノールA（BPA）、ビスフェノールプリシジルエーテル（BADGE）、ノボラックグリシジルエーテル（NOGE）、フタル酸系可塑剤の分析を行ったところ、いずれの物質も検出されなかった。また、検出限界0.5ppmで、上記レトルト抽出水の有機物溶出量を過マンガン酸カリウム消費量にて測定したところ、検出限界以下を示した。さらに、37℃×1ヶ月経時後の減圧値に異常はなく、良好な耐レトルト性及び長期密封性能を示した。開栓後の密封材（ライナー）の外観も良好であり、密封材と蓋との接着状態も良好であった。次いで、内容積155cm<sup>3</sup>のガラス瓶に90℃の熱水140gを充填し、上記ツイスト・オフ・キャップでプルアップ値8mmの条件で閉栓して、放冷後、室温で1週間保存して横圧試験と落下試験を実施した。横圧荷重は70kgf、落下漏洩率は0%と優れた密封性能を示した。2週間保存後の開栓性評価では、開栓トルク26kgf・cmと良好な開栓性能を示した。上記ガラス瓶に85℃でブルーベリージャムを充填し、上記ツイスト・オフ・キャップで閉栓して、90℃×40分の湯殺菌を実施した。50℃×1ヶ月の経時保存試験を実施し、開栓してキャップ内面を観察したところ、なんら異常は認められず、ブルーベリージャムに耐えられる良好な耐内容物性を示すことが確認できた。

【0036】【実施例2～5、比較例1、2】熱膨張性中空粒子エクспанセルの添加量を変える以外は実施例1と同様にして、発泡比重及び硬度の異なる種々のキャップ用密封材及びツイスト・オフ・キャップを作製した。キャップ用密封材の膜厚は、塗布量を適宜調整して、1.3～1.5mmの範囲に調整した。実施例2～5、比較例1、2のキャップ用密封材を用い、実施例1と同様の評価試験を実施した。試験結果は、表1にまとめて示した。この結果から、硬度が65を越えて大きくなり、さらに発泡比重が1.1を越えて大きくなった場合は、横圧試験や落下試験の結果が劣るようになり、更に開栓性も、密封材の瓶口を押す力が強過ぎるために、劣るようになることがわかった。また、反対に硬度が15を越えて小さくなり、発泡比重が0.2を越えて小さくなった場合は、耐レトルト試験で密封材に亀裂（カッ

トスルー）が発生するようになり、長期保存試験では減圧値の低下が見られるようになった。これは、密封材の力学強度や耐クリープ性能が不足するようになった結果と考えられる。更に開栓性も、密封材への瓶口の食い込みが大きくなりすぎるために、劣るようになってくることがわかった。尚、ジャムの保存試験に関しては、実施例2～5、比較例1、2の密封材において異常は認められなかった。

【0037】【実施例6】製造例4のポリオール成分B 62部に、タルク25部、酸化チタン2部、オレイン酸アミド2部、エルカ酸アミド2部、シリコンオイル2部、イルガノックス1010 0.3部、ジオクチル・ティン・ジラウレート 250ppm/ポリオール、松本油脂製薬社製熱膨張性中空粒子マツモトマイクロスフィア F-50D 1.0部を混合し、ポリオールコンパウンドを作製した。板厚0.155mmのブリキ板（錫メッキ量：2.8g/m<sup>2</sup>）を準備し、内面側に製造例6のポリエステル・フェノール塗料を40mg/dm<sup>2</sup>の塗膜量で塗装して、190℃×8分の条件で焼き付けた。次いで、外面側をサイズ塗料、ホワイト塗料、ツヤニスの順で塗装し、最後に内面トップコートとして製造例5のポリエステル・ブロックイソシアネート・ホワイト塗料を80mg/dm<sup>2</sup>の塗膜量で塗装し、190℃×8分の条件で焼き付けて、塗装板を作製した。塗装板の内面側MEK抽出率は、25%であった。この塗装板から、53mm径のツイスト・オフ・キャップ（ホワイトキャップ）シェルをプレス成形した。上記ポリオールコンパウンドに製造例2のポリイソシアネート成分B 38部を手早く混合、脱泡し、ライニング装置にて、キャップ・シェルの内面外周溝部にライニングして、215℃×50秒で焼き付けてツイスト・オフ・キャップ及びキャップ用密封材を作製した。キャップ用密封材の塗布量は0.75gであり、発泡倍率は1.5、発泡比重は0.80、JIS-A硬度は45であった。内容積155cm<sup>3</sup>のガラス瓶に90℃の熱水140gを充填し、上記ツイスト・オフ・キャップでプルアップ値8mmの条件で閉栓して、125℃×30分の条件でレトルト処理を施した。GC-MS（ガス・マス）法を用い、検出限界1ppbにおいて、上記レトルト抽出水中のBPA、BADGE、NOGE、フタル酸系可塑剤の分析を行ったところ、いずれの物質も検出されなかった。また、検出限界0.5ppmで、上記レトルト抽出水の有機物溶出量を過マンガン酸カリウム消費量にて測定したところ、検出限界以下を示した。さらに、37℃×1ヶ月経時後の減圧値に異常はなく、良好な耐レトルト性及び長期密封性能を示した。開栓後の密封材（ライナー）の外観も良好であり、密封材と蓋との接着状態も良好であった。次いで、内容積155cm<sup>3</sup>のガラス瓶に90℃の熱水140gを充填し、上記ツイスト・オフ・キャップでプルアップ値8mmの条件で閉栓して、放

冷後、室温で1週間保存して横圧試験と落下試験を実施した。横圧荷重は65kgf、落下漏洩率は0%と優れた密封性能を示した。2週間保存後の開栓性評価では、開栓トルク31kgf・cmと良好な開栓性能を示した。上記ガラス瓶に50℃でらっきょう漬けを充填し、上記ツイスト・オフ・キャップで閉栓して、90℃×10分の湯殺菌を実施した。37℃×2ヶ月の経時保存試験を実施し、開栓してキャップ内面を観察したところ、なんら異常は認められず、らっきょう漬けに耐えられる良好な耐内容物性を示すことが確認できた。

【0038】尚、実施例、比較例中のMEK抽出率は以下のようにして測定した。塗装板の外面塗膜を濃硫酸に\*

\*よる分解法で剥離し、乾燥させた後、この塗装板を切り出してサンプルとし、重量測定後(W1)、塗膜2cm<sup>2</sup>当たり1mlのMEK(メチルエチルケトン)を用い、沸点で1時間の抽出を行った。抽出後の塗装板を130℃×1時間の条件で乾燥し、抽出後の塗装板の重量(W2)を測定した。さらに塗膜を濃硫酸による分解法で剥離し、板の重量(W3)を測定した。塗装板のMEK抽出率は以下の式で求めた。

$$(\text{MEK抽出率}\%) = 100 \times (W1 - W2) / (W1 - W3)$$

【0039】

【表1】

実施例1～5、比較例1～2

実施例、比較例No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
エクサンセル添加量 部	0.5	2	0.3	5	0.2	10	0.05
硬度 JIS-A	41	33	52	20	60	10	70
発泡倍率	1.54	1.35	1.3	4.8	1.2	11	1.03
BPA ppb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BADGE ppb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NOGE ppb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フタル酸系可塑剤 ppb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
KMnO4消費量 ppm	ND	ND	ND	0.6	ND	1.0	ND
耐レトルト性	○	○	○	△	○	×	○
長期密封性	○	○	○	△	○	×	○
横圧試験	○	○	○	○	△	○	×
落下試験	○	○	○	○	△	○	×
開栓試験	○	○	○	△	△	×	×

エクサンセル添加量:ポリウレタンエラストマー100部あたりの添加量 ND:検出できない

【0040】

【発明の効果】本発明の蓋用密封材においては、15乃至60の硬度(JIS A 硬度)を有していると共に、発泡倍率が1.1乃至10倍であるポリウレタンエラス※

30※トマー発泡体から成ることにより、安全性及び環境性に優れると共に、密封材としての性能にも優れた蓋用密封材を提供することができた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C08G 101:00)

C08L 75:04

識別記号

F I

C08L 75:04

ターマコード(参考)

(72)発明者 森賀 俊典

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4  
東洋製罐グループ総合研究所内

(72)発明者 青山 直揮

神奈川県平塚市長瀬2-12 日本クラウン  
コルク株式会社平塚工場内

(72)発明者 土屋 広之

栃木県下都賀郡藤岡町大字藤岡3725-7

(72)発明者 小牧 敬司

東京都府中市本宿町4-13-11

Fターム(参考) 3E084 AA12 AB01 AB06 BA01 CC01  
DB12 DC01 HAO2 HB01 HC03  
HD01  
4F074 AA78 BA91 CB62 CB84 CC04W  
DA02 DA39  
4H017 AA03 AB03 AC13 AD01 AE04  
4J034 BA08 CA04 CB03 CC03 DA01  
DF01 DF02 DF12 DG04 DG06  
HC03 HC12 HC22 HC46 HC52  
HC64 HC71 HC73 NA01 RA06  
RA08